

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ГНУ “ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В. И. НИКИТИНА” НАНТ**

На правах рукописи

УДК 620.193+541.138

ЭСАНОВ Неймат Рузиевич

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ2.18 С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ
МЕТАЛЛАМИ ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ**

02.00.04- Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Душанбе – 2020

Работа выполнена в лаборатории «Коррозионностойкие материалы»
ГНУ «Институт химии им. В. И. Никитина» НАНТ.

Научные руководитель: **Хакимов Абдувохид Хамидович** – кандидат химических наук, доцент

Научный консультант: **Ганиев Изатулло Наврузович** – доктор химических наук, профессор, академик Национальной академии наук Таджикистана

Официальные оппоненты: **Мирсаидзода (Мирсаидов) Илхом Ульмасович** – доктор технических наук, директор агентства по ядерной и радиационной безопасности, государственный регулирующий орган при НАН Таджикистана

Муллоева Нукра Мазабшоевна - кандидат химических наук, заведующий лабораторией «Материаловедения» ГНУ «Центр исследования инновационных технологий» при НАН Таджикистана.

Ведущая организация: Таджикиский Национальный университет, химический факультет, кафедра «Физической и коллоидной химии»

Защита состоится: «15» февраля 2020 г. в 9⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.03 при ГНУ «Институт химии им. В. И. Никитина» Национальной академии наук Таджикистана по адресу: 734063, Республика Таджикистан г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: dissovet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ГНУ «Институт химии им В.И. Никитина» НАНТ www.chemistry.tj.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2020 года

**И.о. учёного секретаря
диссертационного совета,
д.х.н., профессор**



Исобаев М.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Сплавы системы Al - Fe вызывают большой интерес в качестве конструкционного материала в связи с тем, что вторичный алюминий может содержать достаточно высокое содержание железа - до 5%. Как известно, железо значительно снижает коррозионную стойкость и пластичность алюминия. Очистка алюминия от железа фильтрованием и другими способами является трудоемкой и дорогостоящей процедурой. При изучении физико-химических свойств высокопрочных сплавов Al - Fe выявлено, что с ростом содержания железа повышается вязкость расплавов, снижается теплопроводность, увеличивается электросопротивление, значительно повышается предел ползучести, тогда как предел усталости снижается благодаря присутствию фазы Al_3Fe . Поэтому в работе рассматривается разработка сплавов на основе системы Al - Fe в качестве альтернативного варианта.

Также известно использование сплавов на основе алюминия с добавкой железа и редкоземельных металлов в качестве проводниковых материалов в электронике, для изготовления автомобильных и авиационных двигателей, проводов, кабелей, стержней, шин и др. изделий в электротехнической промышленности.

В литературе отсутствуют сведения о влиянии лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия и иттрия на теплоемкость и термодинамические функции, анодное поведение и кинетику процесса окисления алюминиевых сплавов с железом.

Работа выполнена в рамках темы НИР Института химии НАНТ на 2016-2020г.

Целью работы является установление температурной зависимости теплоемкости и термодинамических (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса), кинетических и анодных свойств алюминиевого сплава АЖ2.18 с лантаном, церием, празеодимом, неодимом, самарием, европием и иттрием, предназначенного для нужд отдельных отраслей промышленности.

Задачи исследования:

- изучены теплоемкость и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18 с редкоземельными металлами (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и Y) в зависимости от температуры;
- изучена кинетика окисления тройных сплавов АЖ2.18-La (Sm и Eu), в твердом состоянии и определен механизм процесса окисления;
- экспериментально определено влияние добавок РЗМ цериевой подгруппы на анодное поведение алюминиевого сплава АЖ2.18, в среде электролита хлорида натрия;
- оптимизирован состав тройных сплавов на основе установления их физических и химических свойств и предложены возможные области их использования.

Научная новизна работы. Установлены основные закономерности изменения теплоемкости и термодинамических функций алюминиевого сплава

АЖ2.18 с РЗМ цериевой подгруппы в зависимости от количества модифицирующего компонента и температуры. Показано, что теплоемкость, энтальпия и энтропия алюминиевого сплава АЖ2.18 с РЗМ цериевой подгруппы с ростом температуры растут, а энергия Гиббса снижается. С увеличением доли добавок в алюминиевом сплаве АЖ2.18 энтальпия и энтропия растут, а энергия Гиббса снижается.

- Выявлено, что скорость окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с РЗМ цериевой подгруппы с ростом температуры в твердом состоянии растёт. Константа скорости процесса окисления имеет порядок 10^{-4} кг/м²·с⁻¹. Установлено, что окисление алюминиевого сплава АЖ2.18 с РЗМ цериевой подгруппы подчиняется гиперболическому закону.

- Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 2 мВ/с установлено, что добавки редкоземельных металлов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и Y) в пределах 0,5-2,5 мас.% увеличивают скорость коррозии исходного алюминиевого сплава АЖ2.18 на 10-20%. При этом отмечается сдвиг потенциалов свободной коррозии питтингообразования и репассивации исходного сплава АЖ2.18 в отрицательном направлении оси ординат. При переходе от сплавов с лантаном к сплавам с самарием и европием наблюдается увеличение скорости коррозии.

Практическая значимость работы. Выполненные исследования позволили установить, что добавки отдельных РЗМ несколько увеличивают скорость коррозии исходного алюминиевого сплава АЖ2.18. При этом устойчивость сплавов к окислению при высоких температурах растет. Выполненные исследования позволили подобрать концентрации модифицирующих добавок (РЗМ цериевой подгруппы) для повышения устойчивости исходного сплава АЖ2.18 к высокотемпературному окислению.

Методы исследования и использованная аппаратура. Объектом исследования служил сплав алюминия с железом эвтектического состава Al+2.18%Fe (мас.%), а также лантан металлический ЛаМ-1 (ТУ 48-4-218-72), церий металлический марки ЦеМ-1 (48-4-529-90), празеодим металлический-ПрМ-1 (ТУ 48-4-215-72), неодим металлический-НМ-2 (ТУ 48-4-205-72), самарий металлический СмМ-1 (ТУ 48-4-207-72), европий металлический - ЕвМ-1 (ТУ 48-2-217-72) и иттрий металлический - (ИтМ-1 ТУ 48-4-208-72). Исследования проводились измерением теплоемкости в режиме «охлаждения» металлографическим, металлографическим, (микроскоп НЕОРНОТ-31), рентгенофазовым (Дрон-3), потенциостатическим методом на потенциостате (ПИ-50.1.1). Математическая обработка результатов проводилась с использованием стандартного пакета приложения и программы MS Excel и Sigma Plot 10.

На защиту выносятся:

- результаты исследования теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном, церием, празеодимом, неодимом, самарием, европием и иттрием, в зависимости от температуры;

- кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с лантаном, самарием и европием, а также механизм окисления сплавов. Расшифрованы продукты окисления сплавов и установлена их роль в формировании механизма окисления;

- зависимости скорости коррозии и анодных характеристик алюминиевого сплава АЖ2.18 с лантаном, самарием и европием от концентрации модифицирующего компонента и хлорид-иона, в среде электролита хлорида натрия;

- оптимальные составы сплавов, отличающихся наименьшей окисляемостью, представляющие интерес в качестве жаростойкого материала для изготовления деталей машин.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, в постановке и решении задач исследований, подготовке и проведении экспериментальных исследований в лабораторных условиях, анализе полученных результатов, в формулировке основных положений и выводов диссертации.

Степень достоверности и апробация результатов. Основные положения диссертации обсуждались на: XIV «Нумановских чтениях», Вклад молодых ученых в развитие химической науки, посвященный Году молодёжи (Душанбе, 2017); Респуб. научно-практической конференции «Наука и техника для устойчивого развития. » (Душанбе, 2018); Межд. конф., посвященной 70 - летию академика Илолова М.И. (Душанбе, 2018); Межд. конф. «Перспективы развития физической науки», посвященной памяти (80-летию) члена-кор. АН РТ, доктора физико - математических наук, профессора Хакимова Ф. Х. (Душанбе, 2017); IV Межд. научной конф. «Вопросы физической и координационной химии», посвященной памяти докторов химических наук, профессоров Якубова Хамида Мухсиновича и Юсуфова Зухуриддина Нуриддиновича (Душанбе, 2019); Межд. научно-практической конф. «Проблемы разработки месторождений полезных ископаемых» (Горно-металлургический институт Таджикистана, Бустон, 2019); Респуб. научно-практической конф. «Современные проблемы естественных наук» (Филиал МГУ им. М. В. Ломоносова в г. Душанбе, 2017); Респуб. научно-практической конф. «Роль народных промыслов в развитии и устойчивости национальной культуры», посвященная 2019-2021 году сельского развития, туризма и народных промыслов. (Душанбе, 2019).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 12 научных работ, из них 4 статей в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации и 8 статей в материалах международных и республиканских конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и приложения, изложена на 164 страницах компьютерного набора, включает 77 рисунков, 69 таблицы, 131 библиографических наименования.

Во введении изложены предпосылки и основные проблемы исследования, обоснована актуальность работы, раскрыта структура диссертации.

В первой главе описано структурообразование сплавов и теплофизические свойства алюминия, железа, лантана, церия, прозеодима, неодима, самария, европия и иттрия, особенности окисления сплавов алюминия со скандием, интрием, лантаном, серием, прозеодимом, неодимом и сплава АЖ2.18 с литием, берилием, магнием, кальцием, стронцием, барием, церием, прозеодимом и неодимом. Показано, что коррозионно-электрохимическое поведение сплава АЖ2.18 с литием, берилием, магнием, кальцием, стронцием и барием, в нейтральной среде электролита NaCl. Изучены на основе выполненного обзора можно отметить, что теплофизические свойства алюминия, железа, лантана, церия, прозеодима, неодима, самария, европия и интрия хорошо изучены. Имеются сведения о влиянии температуры и чистоты металлов на их тепловые и теплофизические свойства. Таким образом, в связи с отсутствием систематических данных о физико-химических свойствах сплава АЖ2.18 с редкоземельными металлами цериевой подгруппы последние были взяты в качестве объекта исследования в данной диссертационной работе.

Во второй главе приведены результаты исследования температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава Al+2.18%Fe, легированного лантаном, церием, прозеодимом, неодимом, самарием, европием и иттрием.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию кинетики окисления алюминиевого сплава АЖ2.18%, легированного лантаном, самарием и европием, в твердом состоянии.

В четвертой главе приведены результаты экспериментального исследования анодного поведения сплава АЖ2.18%, легированного лантаном, самарием и европием, в среде электролита NaCl.

Диссертационная работа завершается общими выводами, списком цитированной литературы и приложением.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 2. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЁМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ2.18, МОДИФИЦИРОВАННОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ

Сплавы для исследования получали в шахтных лабораторных печах сопротивления типа СШОЛ в интервале температур 750-850⁰С из алюминиево - железного сплава АЖ2.18 (2.18 мас.% Fe), которое непосредственно извлекалось из одной электролизных ванн Таджикской алюминиевой компании ГУП «ГалКо» и лигатуры на основе алюминия, содержащей до 10 мас.% РЗМ. Там же в Центральной заводской лаборатории был проведен химический анализ сплавов на содержание железа, примесей и РЗМ. Лигатуры предварительно синтезировались в электропечи сопротивления вакуумного

типа СНВЭ-1.3.1/16 И4. Состав полученных сплавов контролировался также взвешиванием образцов до и после сплавления. В дальнейшем исследованию подвергались сплавы, у которых разница в массе до и после сплавления не превышала 2% (отн.). Из полученных сплавов в графитовую изложницу отливали образцы диаметром 16 мм и длиной 30 мм.

Для измерения удельной теплоёмкости сплавов в широкой области температур использовался закон охлаждения Ньютона – Рихмана. Если взять два одинаковой формы металлических образца и охлаждать их от одной температуры, то по зависимости температуры образцов от времени (кривым охлаждения) можно найти теплоёмкость одного образца, зная теплоёмкость другого (эталоны).

Количества тепла, теряемого объёмом dV металла за время $d\tau$, равно

$$\delta Q = C_p^0 m dT, \quad (1)$$

где C_p^0 - удельная теплоёмкость металла,

T – температура образца (принимается одинаковой во всех точках образца, так как линейные размеры тела малы, а теплопроводность металла велика).

Величину δQ можно подсчитать кроме того по закону:

$$\delta Q_s = -\alpha(T - T_0) \cdot S dt, \quad (2)$$

где dS – элемент поверхности,

T_0 – температура окружающей среды,

α - коэффициент теплоотдачи.

приравнивая выражения (1) и (2), получим

$$C_p^0 \cdot \rho \frac{dT}{d\tau} \cdot dV = \alpha(T - T_0) dS. \quad (3)$$

Количество тепла, которое теряет весь объём образца

$$Q = \int_V C_p^0 \cdot \rho \frac{dT}{d\tau} \cdot dV = \int_S \alpha(T - T_0) dS. \quad (4)$$

Полагая, что C_p^0 , ρ и $\frac{dT}{d\tau}$ не зависят от координат точек объема, а α , T и T_0

не зависят от координат точек поверхности образца, можно написать:

$$C_p^0 \cdot \rho \cdot V \frac{dT}{d\tau} = \alpha(T - T_0) S, \quad (5)$$

или

$$C_p^0 \cdot m \frac{dT}{d\tau} = \alpha(T - T_0) S, \quad (6)$$

где V – объём всего образца, а $\rho \cdot V = m$ – масса,

S – площадь поверхности всего образца.

Соотношение (6) для двух образцов одинакового размера при допущении, что $S_1 = S_2$, $T_1 = T_2$, $\alpha_1 = \alpha_2$ пишется так

$$C_{P_2}^0 = C_{P_1}^0 \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2} = C_{P_1}^0 \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{\Delta T}{\Delta \tau}\right)_1}{\left(\frac{\Delta T}{\Delta \tau}\right)_2}. \quad (7)$$

Следовательно, зная массы образцов m_1 и m_2 , скорости охлаждения образцов и удельную теплоемкость эталона $C_{P_1}^0$, можно удельную теплоемкость $C_{P_2}^0$ неизвестного образца из уравнения:

$$C_{P_2}^0 = C_{P_1}^0 \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}, \quad (8)$$

где $m_1 = P_1 V_1$ – масса первого образца,

$m_2 = P_2 V_2$ – масса второго образца,

$\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1, \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$ – скорости охлаждения эталона образцов при данной

температуре.

На практике находится средняя скорость охлаждения $\frac{\Delta T}{\Delta \tau}$, где $\Delta T \approx 20\text{K}$,

$\Delta \tau$ – промежуток времени, соответствующий ΔT .

Измерение теплоемкости проводилось на установке, схема которой представлена на рисунке 1. Электродпечь (3) смонтирована на стойке (6), по которой она может перемещаться вверх и вниз (стрелкой показано направление перемещения). Образец (4) и эталон (5) (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндр длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары (4 и 5). Концы термопар подведены к цифровому термометру «Digital Multimeter DI9208L» (7, 8 и 9).

Электродпечь запускается через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) (1), установив нужную температуру с помощью терморегулятора (2). По показаниям цифровых термометров «Digital Multimeter DI9208L» фиксируется значение начальной температуры. Вдвигаем образец и эталон в электродпечь и нагреваем до нужной температуры, контролируя температуру по показаниям цифровых термометров «Digital Multimeter DI9208L» на компьютере (10). Образец и эталон одновременно выдвигаем из электродпечи и с этого момента фиксируем температуру. Записываем показания цифрового термометра «Digital Multimeter DI9208L» на компьютер через каждые, охлаждая образцы и эталон до комнатной температуры.

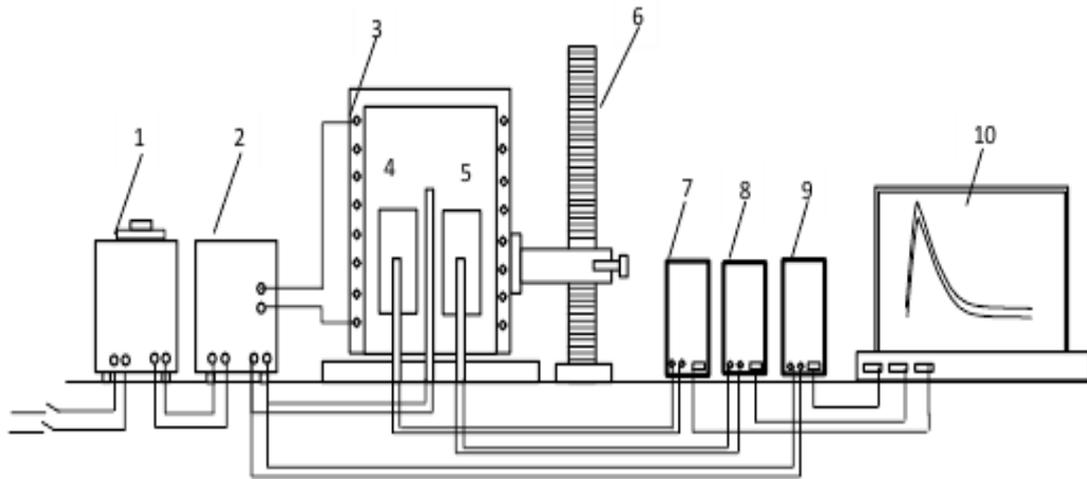


Рисунок 1 - Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения».

Полученные в ходе эксперимента кривые зависимости температуры от времени охлаждения образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18 с лантаном представлены на рисунке 2 и описываются уравнением вида

$$T = T_0 + \frac{1}{2} \left[(T_1 - T_0) e^{-t/\tau_1} + (T_2 - T_0) e^{-t/\tau_2} \right] \quad (9)$$

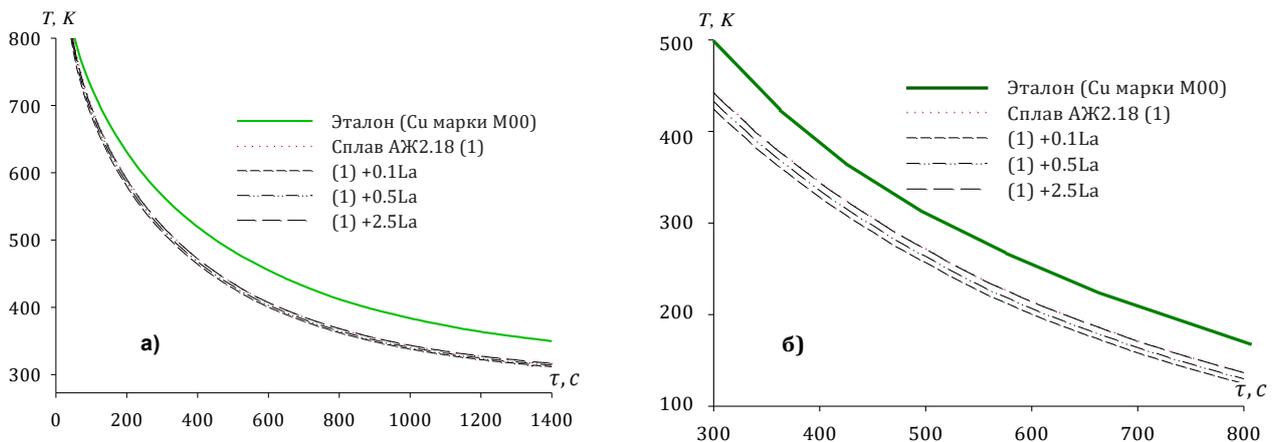


Рисунок 2 - График зависимости температуры от времени хлаждения для образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18 с лантаном (а) в интервале температур 300-800 К) (б).

Дифференцируя уравнение (9) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения сплавов.

$$\frac{dT}{d\tau} = -\left(\frac{T_1 - T_0}{\tau_1}\right) e^{-\tau/\tau_1} + \left(\frac{T_2 - T_0}{\tau_2}\right) e^{-\tau/\tau_2}. \quad (10)$$

Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из сплава АЖ2.18 с лантаном представлена на рисунке 3. Скорости охлаждения образцов нами были рассчитаны по уравнению (10) и для исследованных сплавов в таблице 1 представлены значения коэффициентов ΔT_1 , τ_1 , ΔT_2 , τ_2 уравнении

(10). Обработкой результатов по программе Microsoft Excel и с помощью программы SigmaPlot 10 построены графики. Значение коэффициента корреляции составляло не менее 0,998.

Таблица 1 – Значения коэффициентов $\Delta T_1, t_1$, $\Delta T_2, t_2$ в уравнении (10) для алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном и эталона (Cu марки М00)

Содержание лантана в сплаве, мас.%	$\Delta T_1, K$	τ_1, C	$\Delta T_2, K$	τ_2, C	$\Delta T_{01}/\tau_1, K/c$	$\Delta T_{02}/\tau_2, K/c$	$\Delta T_0, K$
Сплав АЖ2.18 (1)	202.6748	85.4701	426.4349	439.6764	2.3713	0.9699	199.2503
(1) +0.1	194.5420	83.3333	421.4922	432.7131	2.3345	0.9741	295.5909
(1) +0.5	196.5273	83.3333	425.7930	432.7131	2.3583	0.9840	297.6021
(1) +2.5	198.4879	85.4701	426.2906	439.5411	2.3223	0.9699	298.9901
Эталон	169.6379	91.7431	424.8275	516.2356	1.8491	0.8229	222.0934

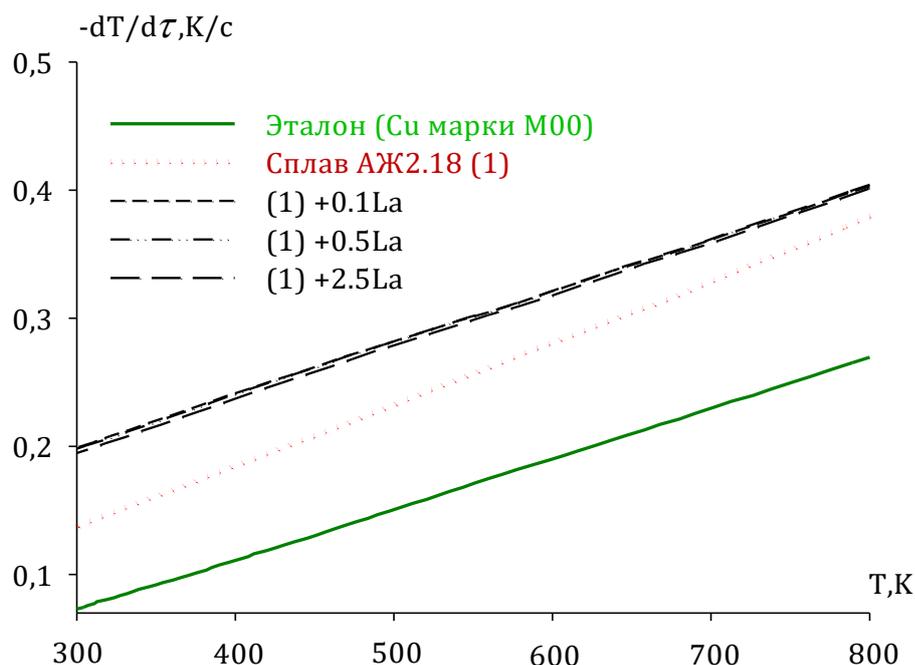


Рисунок 2 - Зависимость скорости охлаждения образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном эталона и от температуры.

Рассчитанные данные C_p для алюминиевого сплава АЖ2.18 с лантаном через 100 К приведены в таблице 2 и на рисунке 4. Также, используя значения удельной теплоемкости сплава АЖ2.18 с лантаном, вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АЖ2.18 по уравнению

$$\alpha = \frac{C_p^0 m \frac{dT}{dt}}{(T-T_0) \cdot S}, \quad (11)$$

где: T и T_0 – температура образца и окружающей среды, S и m - площадь поверхности и масса образца, соответственно. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи для сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном, представлена на рисунке 4.

Таблица 2 – Удельная теплоёмкость (кДж/(кг·К)) модифицированного лантаном сплава АЖ2.18 и эталона (Cu марки М00) в зависимости от температуры

Содержание лантана в сплаве, мас. %	Т, К						Рост C_p^0 , %
	300	400	500	600	700	800	
Сплав АЖ2.18 (1)	0.8291	1.1298	1.3000	1.3910	1.4541	1.5407	85.82
(1) +0.1	0.8501	1.1896	1.3691	1.4576	1.5241	1.6376	92.63
(1) +0.5	0.8560	1.2024	1.3896	1.4848	1.5552	1.6580	93.69
(1) +2.5	0.8807	1.2186	1.3942	1.4930	1.5605	1.7121	94.41
Рост C_p^0 , %	6.22	7.85	7.24	7.33	7,32	7.87	
Эталон	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336	12.62

Обрабатывая с применением программы SigmaPlot 10 кривые рисунка 3, получены нижеследующие уравнение, температурной зависимости удельной теплоемкости сплава АЖ2.18 с лантаном.

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (12)$$

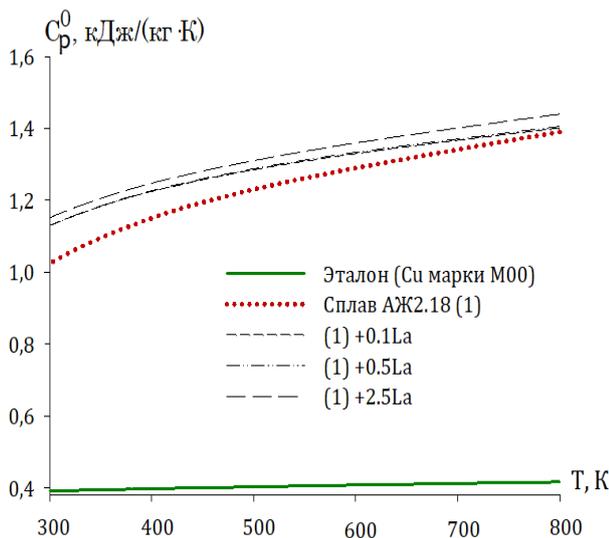


Рисунок 3 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном

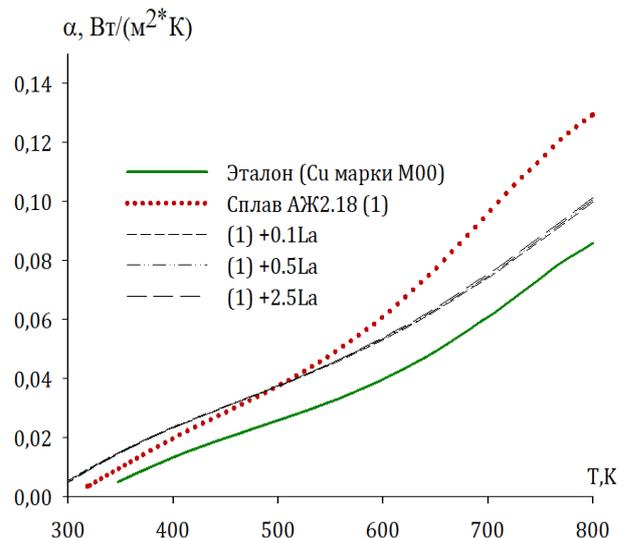


Рисунок 4 - Коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ2.18 модифицированного лантаном, от температуры

Значение коэффициентов уравнения (12) представлены в табл.3.

Таблица 3 – Значения коэффициентов а, b, с, d для алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном и эталона (Cu марки М00)

Содержание лантана в сплаве, мас.%	а, кДж/кг·К	$b \cdot 10^{-2}$, кДж/кг·К ²	$c \cdot 10^{-5}$, кДж/кг·К ³	$d \cdot 10^{-9}$, кДж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R, %
Сплав АЖ2.18 (1)	-1.3700	0.0116	-1.68	8.56	0.9964
(1) +0.1	-1.8184	1.44	-2.18	11.5	0.9959
(1) +0.5	-1.8104	1.43	-2.14	11.2	0.9959
(1) +2.5	-1.5108	1.26	-1.82	9.24	0.9964
Эталон	0.3245	0.0275	-0.0287	0.0142	1.00

В таблице 4 представлены результаты расчёта изменения термодинамических функций для алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном эталона (Cu марки М00) через 100 К.

Таблица 4 - Температурная зависимость изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18, легированного лантаном

Т, К	Эталон (Cu марки М00)	Сплав АЖ2.18 (1)	(1) +0.1% La	(1) +0.5% La	(1) +2.5% La
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
300	0.7120	1.5273	1.5651	1.5759	1.6221
400	39.8686	100.7773	105.1709	106.1026	107.5004
500	80.1679	223.1433	234.1518	236.7492	238.5928
600	121.4193	358.1373	375.9576	380.9559	383.4471
700	163.5173	500.4073	524.9384	532.8826	536.1554
800	206.4419	649.7373	682.3443	693.4092	696.3538
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов					
300	0.0024	0.0051	0.0052	0.0053	0.0054
400	0.1149	0.2886	0.3009	0.3036	0.3078
500	0.2048	0.5609	0.5880	0.5943	0.5995
600	0.2800	0.8068	0.8463	0.8570	0.8633
700	0.3449	1.0260	1.0758	1.0911	1.0986
800	0.4022	1.2252	1.2859	1.3052	1.3124
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
300	-0.0022	-0.0047	-0.0048	-0.0049	-0.0050
400	-6.1074	-14.645	-15.207	-15.331	-15.601
500	-22.243	-57.308	-59.855	-60.419	-61.161
600	-46.585	-125.923	-131.831	-133.242	-134.555
700	-77.903	-217.766	-228.149	-230.856	-232.869
800	-115.311	-330.453	-346.344	-350.785	-353.556

Таким образом, изучено изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном. Как видно из таблице 5, с повышением содержания модифицирующего компонента энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается.

Результаты исследования теплоёмкость и термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18 с La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и Y на примере сплавов, содержащих 0,5 мас.% редкоземельного металла, обобщены в таблицах 5, 6. Видно, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов растут, а значение энергии Гиббса снижается.

Таблица 5 - Зависимость удельной теплоёмкости (кДж/кг·К) алюминиевого сплава АЖ2.18 с РЗМ и эталона (Cu марки М00) от температуры

Теплоемкость	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
Сплав АЖ2.18 (1)	0.8291	1.1298	1.3000	1.3910	1.4541	1.5407
(1)+0.5 La	0.8560	1.2024	1.3896	1.4848	1.5552	1.6580
(1)+0.5 Ce	0.9133	1.2362	1.4248	1.5286	1.5971	1.6797
(1)+0.5 Pr	0.8719	1.1566	1.3448	1.4978	1.4969	1.5815
(1) +0.5 Nd	0.8712	1.1738	1.3593	1.4406	1.5018	1.5951
(1) +0.5 Sm	0.8827	1.1952	1.3648	1.4642	1.5545	1.6349
(1) +0.5 Eu	0.8601	1.1771	1.3277	1.4041	1.4588	1.5442
(1) +0.5 Y	0.8650	1.2113	1.4023	1.4941	1.5428	1.6046
Эталон	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336

От содержания РЗМ при переходе от сплавов с лантаном к сплавам с европием теплоемкость увеличивается, далее к сплавам с европием мало изменяется. То же самое относится и к изменением энтальпии и энтропии.

Таблица 6 – Зависимость энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры для сплавов систем АЖ2.18 – РЗМ и эталона (Cu марки М00).

Содержание легирующего компонента в сплаве, мас.%	Т, К					
	300	400	500	600	700	800
$[H^0(T)-H^0(T_0)]$, кДж/кг для сплавов						
Сплав АЖ2.18 (1)	1.5273	100.773	223.143	358.134	500.407	649.737
(1)+0.5 La	1.576	106.10	236.75	380.96	532.88	693.41
(1)+0.5Ce	1.6575	108.825	240.666	386.265	539.618	699.625
(1)+0.5Pr	1.6068	104.304	228.716	364.757	507.474	657.051

(1) +0.5Nd	1.5675	103.677	229.757	368.730	514.834	667.623
(1) +0.5Sm	1.5842	105.717	235.596	379.577	531.424	690.317
(1) +0.5Eu	1.6809	107.599	234.028	371.386	515.254	666.373
(1) +0.5Y	1.5927	102.8654	230.6080	372.0187	519.9854	673.0120
Эталон	0.7120	39.8686	80.1679	121.419	163.5173	206.4419
$[S^0(T) - S^0(T_0)]$, кДж/(кг · К) для сплавов						
Сплав АЖ2.18 (1)	0.0051	0.2886	0.5609	0.8068	1.0260	1.2252
(1)+0.5 La	0.0054	0.005	0.304	0.594	0.857	1.091
(1)+0.5Ce	0.0055	0.312	0.606	0.870	1.107	1.321
(1)+0.5Pr	0.0054	0.299	0.576	0.824	1.044	1.243
(1) +0.5Nd	0.0052	0.297	0.577	0.831	1.056	1.260
(1) +0.5Sm	0.0053	0.303	0.592	0.854	1.088	1.300
(1) +0.5Eu	0.0054	0.304	0.589	0.840	1.062	1.264
(1) +0.5Y	0.0053	0.3060	0.5992	0.8640	1.0982	1.3078
Эталон	0.0024	0.1149	0.2048	0.2800	0.3449	0.4022
$G^0(T) - G^0(T_0)$, кДж/кг для сплавов						
Сплав АЖ2.18 (1)	-0.005	-14.645	-57.308	-125.923	-217.766	-330.453
(1)+0.5 La	-0.0049	-15.331	-60.419	-133.242	-230.856	-350.785
(1)+0.5Ce	-0.0051	-15.835	-61.875	-135.895	-234.958	-356.441
(1)+0.5Pr	-0.005	-15.235	-59.189	-129.410	-222.970	-337.430
(1) +0.5Nd	-0.0048	-15.056	-58.965	-129.613	-224.138	-340.037
(1) +0.5Sm	-0.0049	-15.309	-60.200	-132.717	-230.010	-349.540
(1) +0.5Eu	-0.005	-15.449	-60.264	-132.724	-228.033	-344.421
(1) +0.5Y	-0.0049	-19.5338	-68.9827	-146.4076	-248.759	-373.2251
Эталон	-0.0022	-6.1074	-22.243	-46.585	-77.903	-115.311

В целом характеристики температурной зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) сплавов систем АЖ2.18-La (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и Y) показали, что с повышением концентрации легирующего компонента теплоемкость незначительно растет. Термодинамические функции сплава АЖ2.18 от содержанием легирующего компонента незначительно увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ2.18, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ, САМАРИЕМ И ЕВРОПИЕМ

Нами изучено окисление алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного 0.1, 0.5 и 2.5 мас. % лантаном, при температурах 673 К,

773 К и 873 К. Кинетические и энергетические параметры окисления исходного сплава характеризуются высокими скоростями формирования оксидных пленок. Видно, что окисления завершается к 15-20 минутам и к 30-35 минутам привес сплавов становится постоянным. Быстрее идет формирование защитных оксидных пленок и с минимальным количеством кислородных вакансий при высоких температурах. Истинная скорость окисления сплава АЖ2.18 в зависимости от температуры изменяется от $2.0 \cdot 10^{-4}$ кг/м²·с при 673 К и $2.41 \cdot 10^{-4}$ кг/м²·с при 873К (рисунок 5а). Кажущаяся энергия активации процесса окисления определённая по тангенсу угла наклона составляет 148.0 кДж/моль (таблиц 7).

Кинетика окисления сплава АЖ2.18, содержащего 0.1 мас. % лантана, в твердом состоянии изучалась при температурах 673 К 773К и 873 К и приведена на рисунке 5б. Скорость окисления сплава АЖ2.18 с лантаном в зависимости от температуры и времени нарастает и протекает с большими диффузионными затруднениями. Однако наибольшее его значение, равное $2.27 \cdot 10^{-4}$ кг/м², достигается при температуре 873 К, а наименьшее $1.78 \cdot 10^{-4}$ кг/м² при температуре 673 К. Кажущаяся энергия активации окисления составляет 180.5 кДж/моль.

На рисунке 6 представлена зависимость $\lg K - 1/T$ для алюминиевого сплава АЖ2.18, содержащего 0.1; 0.5; 2.5 мас. % лантана, при вышеуказанных температурах, которая имеет прямолинейный характер.

Видно, что с ростом содержания РЗМ скорость окисления сплавов уменьшается.

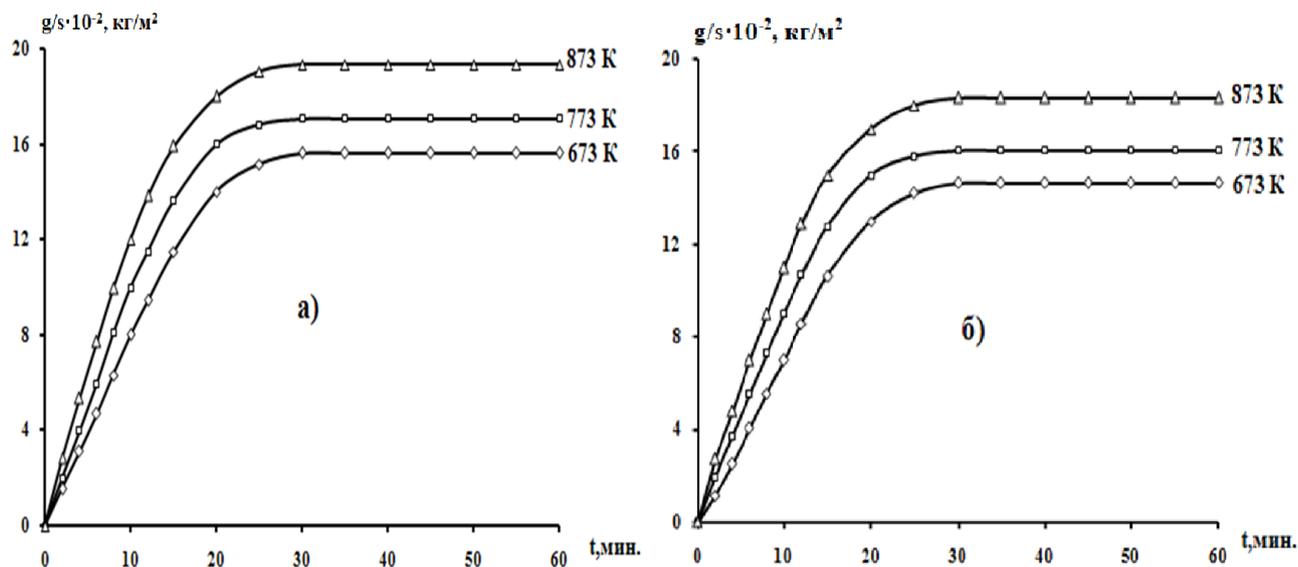


Рисунок 5 - Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 (а) с 0,1 мас.% лантаном (б).

Таблица 7 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с лантаном, в твердом состоянии

Содержание лантана в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	673	2.00	148.0
	773	2.15	
	873	2.41	
0.1	673	1.78	180.5
	773	2.00	
	873	2.27	
0.5	673	1.66	188.8
	773	1.85	
	873	2.14	
2.5	673	1.53	195.9
	773	1.70	
	873	2.03	

На рисунке 7 представлены изохронны процесса окисления сплава АЖ2.18, легированного лантаном. Видно, что как при 10-минутной, так и при 20-минутной выдержке с увеличением концентрации лантана скорость процесса окисления уменьшается. Эта закономерность более четко выражается при температуре 823 К, о чем также свидетельствует увеличение кажущейся энергии активации с ростом концентрации лантана.

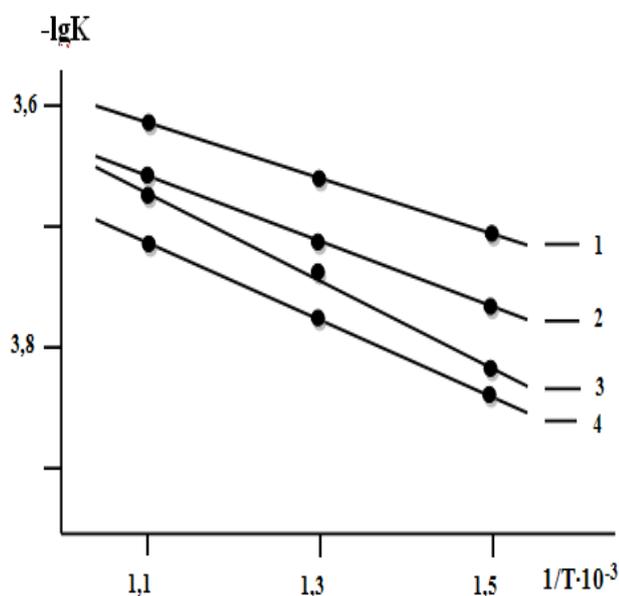


Рисунок 6 - Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава АЖ2.18(1) с лантаном, мас. %: 0,1(2); 0,5(3); 2,5(4).

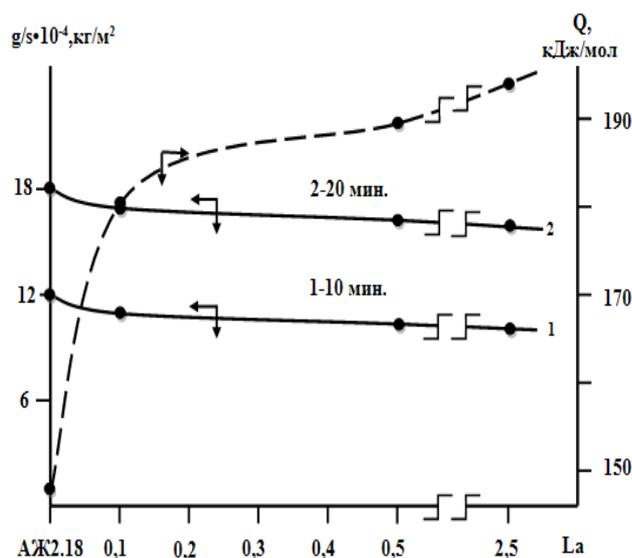


Рисунок 7 - Изохронны процесса окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с лантаном при 873К.

Судя по нелинейной зависимости $(g/s)^2 - t$ окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном, самарием и европием, кинетические кривые окисления, которые не укладываются на прямые линии, можно утверждать, что процесс окисления сплавов протекает по гиперболическому закону. Результаты исследования аналитической обработки квадратичных кинетических кривых процесса окисления сплавов представлены в таблице 8 на примере сплава АЖ2.18%, модифицированного 0.1, 0.5 и 2.5 мас.% La, Sm и Eu.

Проведены исследования кинетики окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном, самарием и европием, в твердом состоянии. Установлено, что закономерности изменения кинетических характеристик окисления сплавов подчиняются гиперболическому закону с истинной скоростью окисления порядка 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹. Судя по величине эффективной энергии активации выявлено, что самые минимальные значения скорости окисления имеют сплавы АЖ2.18 с лантаном, а максимальные – относятся к сплавам, легированным европием (табл.8).

Таблица 8 - Кажущаяся энергия активации процесса окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного La, Sm и Eu, в твердом состоянии

Содержание РЗМ в сплаве, мас. %	Концентрации РЗМ в сплаве, мас.%			
	0.0	0.1	0.5	2.5
	Эффективная энергия активации, кДж/моль			
La	148.0	180.5	188.8	195.9
Sm		172.3	179.9	185.4
Eu		158.5	165.9	172.1

ГЛАВА 4. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ2.18, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ, САМАРИЕМ И ЕВРОПИЕМ

Известно, что низкосортный алюминий с повышенным содержанием железа практически не находит применения, за исключением дегазации и раскисления стали. Цель наших исследований заключается в разработке сплавов на основе низкосортного алюминия, с тем чтобы превратить данный металл в сплав, который отличался бы особыми свойствами и мог применяться в промышленности. Для достижения поставленной цели в качестве объекта исследования был выбран сплав эвтектического состава Al+2.18%Fe. Последний подвергался легированию редкоземельными металлами (La, Sm, Eu) в количествах от 0.1 до 2.5 мас.%. Однако нет данных о влиянии добавок лантана, самария и европия на коррозионно-электрохимическое поведение сплавов.

Из полученных по вышеописанной технологии сплавов отливали в графитовую изложницу стержни диаметром 8мм и длиной 140 мм. Нерабочая часть образцов изолировалась смолой (смесь 50% канифоли и 50% парафина). Рабочей поверхностью служил торец электрода. Перед погружением образца в

рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжировали, тщательно промывали спиртом и затем погружали в раствор электролита NaCl. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянная -20°C с помощью термостата МЛШ-8.

Для изучения электрохимических свойств тройных сплавов применяли потенциостатический метод исследования. Электрохимические испытания образцов проводили в потенциодинамическом режиме на потенциостате ПИ-50-1.1 со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с в среде электролита NaCl. Определение показателей коррозии и коррозионной стойкости рекомендуют провести определение коррозионной стойкости металлов в среде электролита 3% - ного NaCl. Для выяснения влияния хлорид – иона на коррозионную стойкость сплавов исследования также проводились при 10-кратном (0,3% NaCl) и 100-кратном (0,03% NaCl) уменьшении концентрации коррозионно - активного хлорид-иона. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный, вспомогательным – платиновый.

Образцы потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении, до резкого возрастания тока в результате питтингообразования (рис. 8, кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении (рис. 8, кривая II) и по пересечению кривых I и II определяли величину потенциала репассивации. Далее шли в катодную область до значения потенциала $-1,1\text{ В}$ для удаления оксидных плёнок с поверхности электрода (рис. 8, кривая III) в результате подщелачивания при электродной поверхности. Наконец, образцы поляризовали вновь в положительном направлении (рис. 8, кривая IV) и из анодных кривых определяли основные электрохимические параметры.

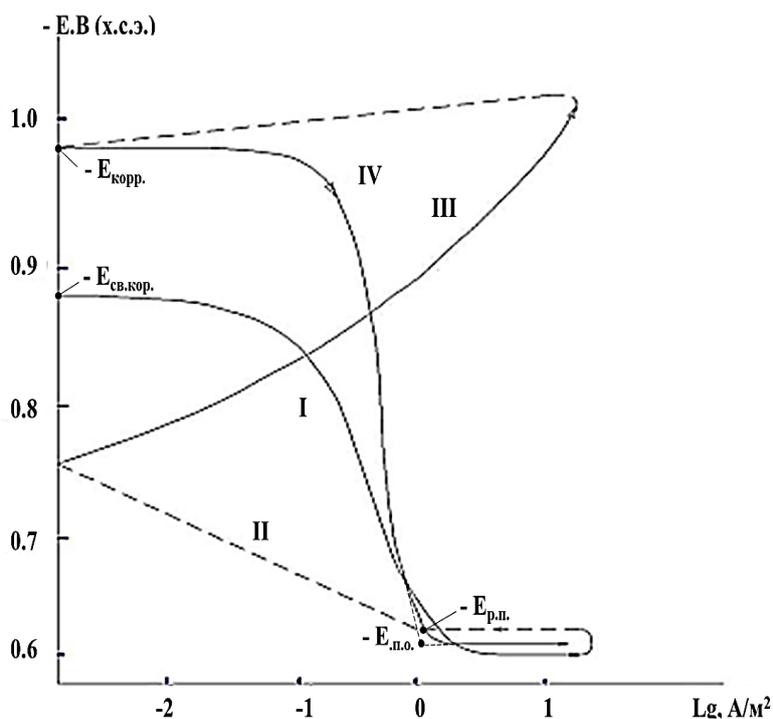


Рисунок 8 - Полная поляризационная (2 мВ/с) кривая алюминий-цинкового сплава АЖ2.18, в среде электролита 3 %- ного NaCl.

В качестве примера на рис. 8 представлена полная поляризационная диаграмма исходного сплава Al+2.18%Fe, в среде электролита 3%-ного NaCl. На полученных таким образом поляризационных кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов: ($E_{п.о.}$), потенциал и ток коррозии ($E_{кор.}$ и $i_{кор.}$) потенциал питтингообразования. Потенциал репассивации ($E_{р.п.}$) определялся графически как первый изгиб на обратном ходе анодной кривой или как точка пересечения прямого и обратного хода.

Расчет тока коррозии как основной электрохимической характеристики процесса коррозии проводили по катодной кривой с учетом тафеловской наклонной $vk = 0,12$ В, поскольку в нейтральных средах процесс питтинговой коррозии алюминия и его сплавов контролируется катодной реакцией ионизации кислорода. Скорость коррозии, в свою очередь, является функцией тока коррозии, находимой по формуле:

$$K = i_{кор.} \cdot k,$$

где $k = 0,335$ г/А · час для алюминия.

Результаты исследования сплавов системы АЖ2.18%е-La представлены в таблице 10. Потенциал свободной коррозии сплавов систем АЖ2.18%-La с ростом концентрации лантана изменяется в отрицательном направлении оси ординат, от величины наоборот. С увеличением концентрации хлорид-иона потенциал свободной коррозии сплава АЖ2.18 уменьшается от -0.660 В в среде 0.03 % NaCl до - 0.701 В в среде 3 %- ного NaCl (рисунок 9).

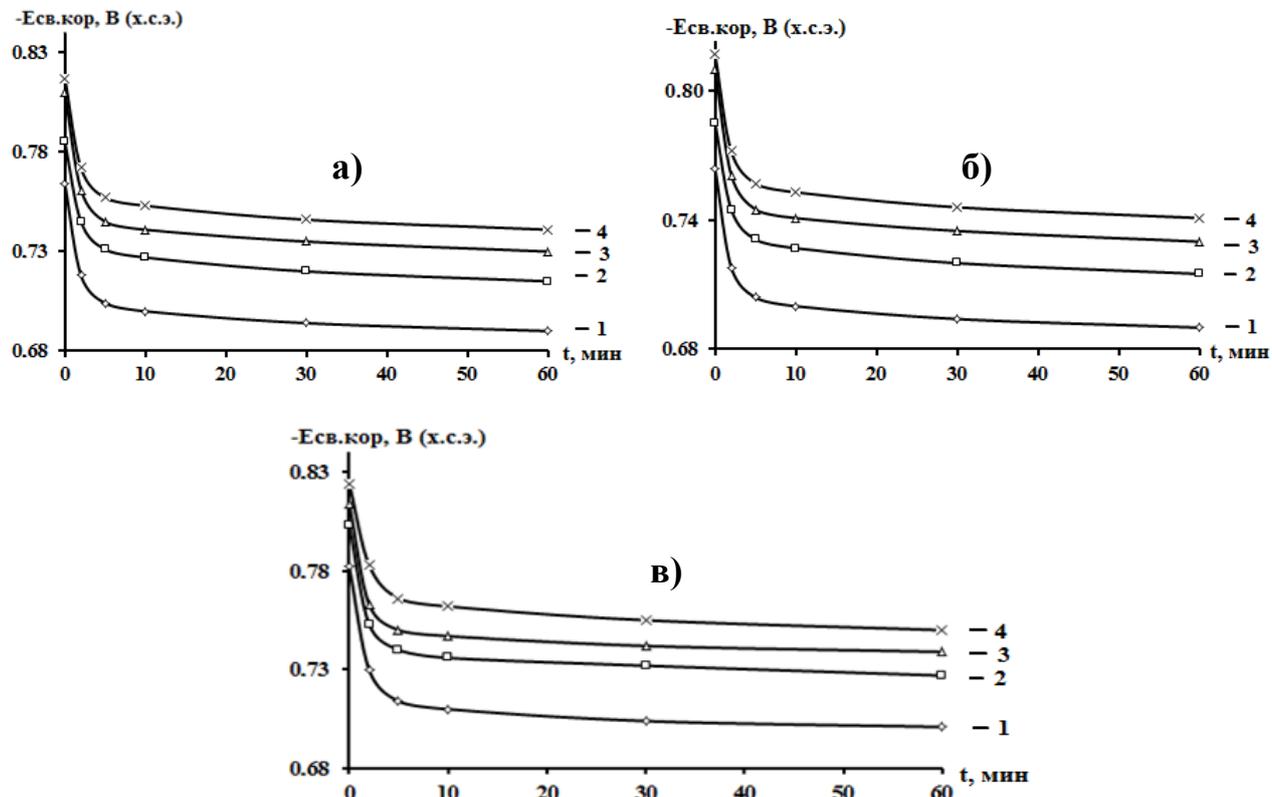


Рисунок 9 – Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплава АЖ2.18, содержащего лантан, мас. %: 0 (1), 0.1 (2), 0.5 (3), 2.5 (4), в среде электролита: 0.03% (а); 0.3% (б) и 3% - ного (в) NaCl.

Данная зависимость имеет место также для сплава АЖ2.18%, модифицированного лантаном, т. е. при переходе от слабого электролита к более сильному электролиту наблюдается уменьшение величины электрохимических потенциалов независимо от содержания легирующего компонента. Увеличение концентрации легирующего компонента способствует уменьшению величины потенциалов питтингообразования и репассивации во всех средах независимо от концентрации хлорид-иона.

Плотность тока коррозии и, соответственно, скорость коррозии сплавов системы АЖ2.18%-La с ростом концентрации хлорид-иона увеличивается. Данная зависимость характерна для всех сплавов независимо от их состава и особенностей физико-химических свойств легирующего компонента. С ростом содержания лантана в сплаве АЖ2.18 наблюдается рост скорости коррозии. Для сплава АЖ2.18 также характерен рост скорости коррозии с увеличением концентрации хлорид-иона в электролите (таблица 9).

Анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов систем АЖ2.18% – La, в среде электролита NaCl (рисунок 10) показывают, что кривые, относящиеся к легированным сплавам, располагаются левее кривой исходного сплава АЖ2.18%, т.е. скорость анодной коррозии легированных сплавов несколько больше, чем у сплава АЖ2.18%, во всех исследованных средах.

Таблица 9 - Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание лантана в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{кор.} ·10 ²	K·10 ³
						А/м ²	г/м ² ·ч
0.03	0.0	0.660	0.931	0.540	0.642	0.020	6.07
	0.1	0.679	0.985	0.560	0.659	0.023	7.70
	0.5	0.690	0.996	0.575	0.673	0.026	8.71
	2.5	0.703	1.008	0.588	0.680	0.029	9.71
0.3	0.0	0.690	0.940	0.573	0.679	0.026	8.71
	0.1	0.715	1.000	0.590	0.688	0.028	9.38
	0.5	0.730	1.013	0.605	0.697	0.030	10.05
	2.5	0.741	1.027	0.619	0.710	0.032	10.72
3.0	0.0	0.701	0.997	0.596	0.680	0.040	13.40
	0.1	0.727	1.017	0.625	0.702	0.042	14.07
	0.5	0.739	1.030	0.642	0.715	0.044	14.74
	2.5	0.750	1.042	0.654	0.726	0.046	15.41

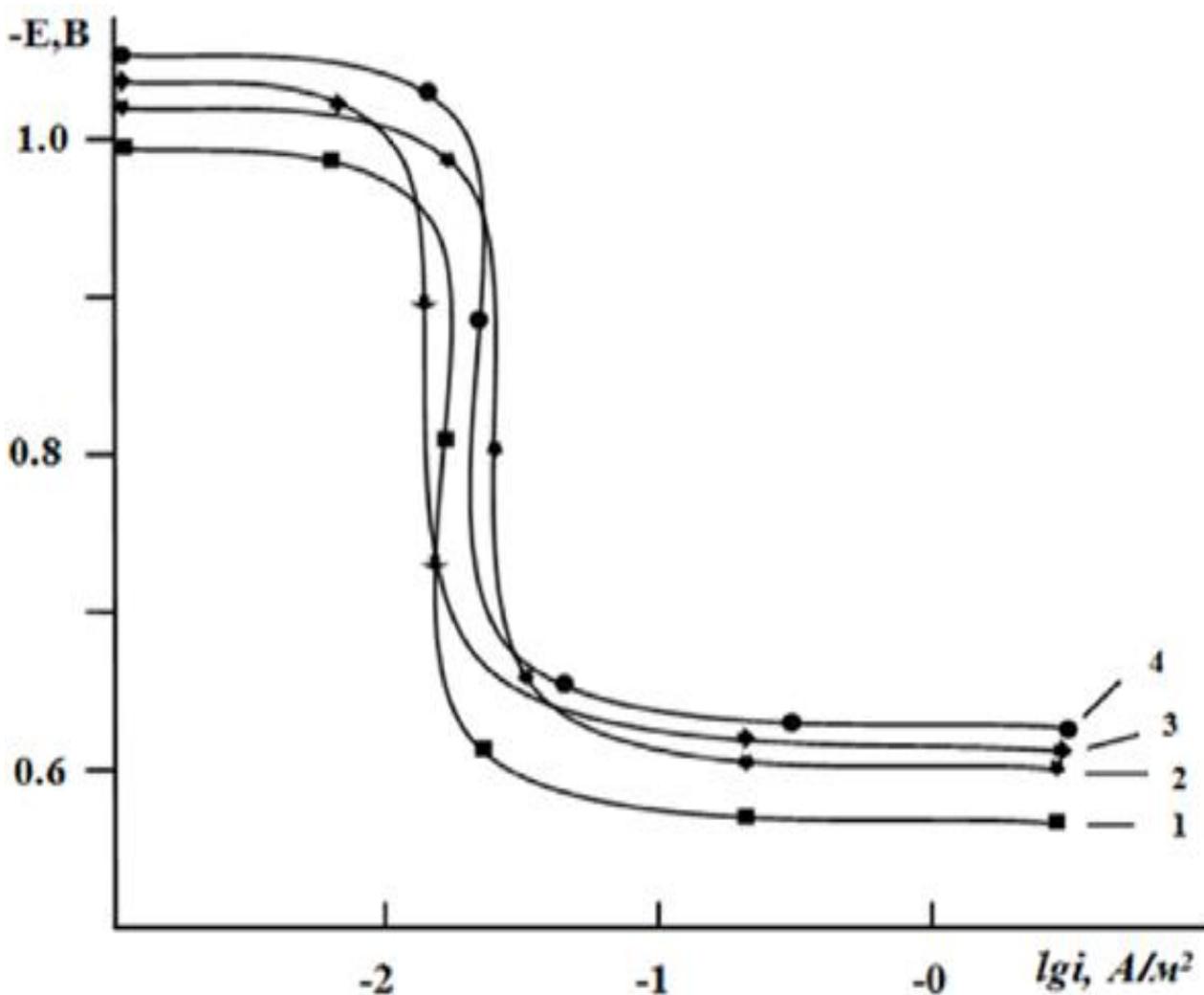


Рисунок 10 – Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые сплава АЖ2.18, содержащего лантан, мас. %: 0 (1); 0.1(2); 0.5(3); 2.5(4), в среде электролита 3% - ного NaCl.

Таким образом, установлено, что легирование лантаном сплава АЖ2.18 до 2,5 мас. % снижает его анодную устойчивость на 10% в среде электролита NaCl. При этом с ростом концентрации легирующего компонента отмечается изменение в отрицательном направлении оси ординат потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации. С увеличением концентрации хлорид-иона в электролите потенциалы свободной коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов уменьшаются, скорость коррозии увеличивается.

Обобщённые результаты исследования сплавов систем АЖ2.18 - La (Sm, Eu) представлены в таблицах 10 и 11. Потенциал свободной коррозии сплава АЖ2.18 с лантаном и самарием с ростом концентрации РЗМ изменяется в отрицательном направлении оси ординат, с европием - наоборот. С увеличением концентрации хлорид-иона потенциал свободной коррозии сплава АЖ2.18 с 2,5% снижается от -0.703 В в среде 0.03 % NaCl до - 0.750 В в среде электролита 3.0 %- ного NaCl. (таблица 11).

Таблица 10 - Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии и питтингообразования алюминиевого сплава АЖ2.18 с лантаном, самарием и европием, в среде электролита NaCl.

Среда NaCl, мас.%	Содержание La, Sm, и Eu в сплаве, мас.%	Сплавы с La		Сплавы с Sm		Сплавы с Eu	
		-E _{св.кор.}	-E _{п.о.}	-E _{св.кор.}	-E _{п.о.}	-E _{св.кор.}	-E _{п.о.}
0.03	0.0	0.660	0.540	0.660	0.540	0.660	0.540
	0.1	0.679	0.560	0.645	0.505	0.540	0.470
	0.5	0.690	0.575	0.656	0.514	0.556	0.483
	2.5	0.703	0.588	0.666	0.525	0.572	0.494
0.3	0.0	0.690	0.573	0.690	0.573	0.690	0.573
	0.1	0.715	0.590	0.670	0.580	0.618	0.520
	0.5	0.730	0.605	0.682	0.591	0.630	0.531
	2.5	0.741	0.619	0.693	0.600	0.642	0.543
3.0	0.0	0.701	0.596	0.701	0.596	0.701	0.596
	0.1	0.727	0.625	0.700	0.605	0.650	0.580
	0.5	0.739	0.642	0.710	0.617	0.666	0.590
	2.5	0.750	0.654	0.720	0.630	0.680	0.600

Можно отметить, что потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме при скорости развёртки 2 мВ/с исследовано влияние лантана, самария и европия на анодное поведение алюминиевого сплава АЖ2.18 в среде электролита NaCl. Выявлено, что модифицирование сплава АЖ2.18 до 2.5 мас.% лантаном, самарием и европием понижает анодную устойчивость исходного сплава 10-20%, в среде электролита NaCl.

Анодное поведение сплава АЖ2.18 с европием показывает аналогию со сплавами с щелочноземельными металлами, т.е. малые добавки европия повышают (в среде 3.0%-ного NaCl) устойчивость сплава АЖ2.18, а более высокие концентрации >0.1мас.% несколько ухудшают его устойчивость к коррозии. Среди исследованных РЗМ (La, Sm, Eu) в качестве модифицирующей добавки к сплаву АЖ2.18 в плане улучшению коррозионной стойкости самым эффективным является сплавы, содержащие европий. В ряду сплавов с лантаном, самарием и европием минимальная скорость коррозии приходится на сплавы с европием (табл.11). Все это объясняется электронным строением европия, на внешней оболочке которой как у ЦЗМ имеется два электрона.

Таблица 11 - Зависимость скорости коррозии алюминиевого сплавов АЖ2.18 от содержания РЗМ, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание РЗМ в сплаве, мас. %	Сплавы с La		Сплавы с Sm		Сплавы с Eu	
		$i_{кор.} \cdot 10^2$ А/м ²	$K \cdot 10^3$ г/м ² ·ч	$i_{кор.} \cdot 10^2$ А/м ²	$K \cdot 10^3$ г/м ² ·ч	$i_{кор.} \cdot 10^2$ А/м ²	$K \cdot 10^3$ г/м ² ·ч
0.03	0.0	0,020	6,07	0,020	6,07	0,020	6,07
	0.1	0,023	7,70	0,022	7,37	0,021	7,03
	0.5	0,026	8,71	0,024	8,04	0,023	7,70
	2.5	0,029	9,71	0,026	8,71	0,025	8,37
0.3	0.0	0,026	8,71	0,026	8,71	0,026	8,71
	0.1	0,028	9,38	0,027	9,45	0,025	8,37
	0.5	0,030	10,05	0,029	9,71	0,027	9,04
	2.5	0,032	10,72	0,031	10,38	0,029	9,71
3.0	0.0	0,040	13,40	0,040	13,40	0,040	13,40
	0.1	0,042	14,07	0,041	13,73	0,039	13,06
	0.5	0,044	14,74	0,043	14,40	0,041	13,73
	2.5	0,046	15,41	0,045	15,07	0,043	14,40

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа имеющихся в литературе сведений сделан вывод о необходимости легирования алюминиевого сплава АЖ2.18 – La (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Y) с целью разработки состава новых сплавов как анодных протекторов для защиты от коррозии стальных конструкций.

2. В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость теплоемкости алюминиевого сплава АЖ2.18 с редкоземельными металлами. Установлено, что с ростом температуры и содержание РЗМ теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов растут, а значение энергии Гиббса снижается. При переходе от сплавов с лантаном к сплавам с европием теплоемкость растет далее к сплавам с европием мало изменяется.

3. Исследованиями температурных зависимостей изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава АЖ2.18 с La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Y показано, что с повышением концентрации модифицирующих компонентов значение теплоемкости растет. От температуры значения энтальпии и энтропии сплавов растут, энергии Гиббса снижается. Энтальпия и энтропия от сплавов с церием к сплавам с европием уменьшается.

4. Методом термогравиметрии исследована кинетика процесса окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с лантаном, самарием и европием. Установлено,

что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону с истинной скоростью окисления порядка 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹; выявлено, что самые минимальные значения скорости окисления имеет сплав АЖ2.18 с лантаном, а максимальные – относятся к сплавам с европием. Среди легирующих элементов наибольшее значение кажущейся энергии активации характерно для сплавов с лантаном.

5. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение сплава АЖ2.18, модифицированного лантаном, самарием и европием. Показано, что добавки модифицирующего компонента в количествах от 0.1 до 2.5 мас.% несколько увеличивают скорость коррозии алюминиевого сплава АЖ2.18, в среде электролита хлорида натрия.

6. Исследованный алюминиевый сплав АЖ2.18, модифицированный лантаном, самарием и европием, имея потенциал коррозии - 0.750В÷ - 0.703В, характеризуются защитным сдвигом потенциала - 0.700 В и могут обеспечить 90-95% уровень защиты стальных изделий от коррозии.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

**Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных
ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.**

1. **Эсанов, Н.Р.** Анодное поведение алюминиевого – железового сплава АЖ 2.18 с иттрием, гадолинием и эрбием, в среде электролита 0.3 %-ного NaCl / Н.Р. Эсанов, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов, Т.М. Умарова, // Вестник горно-металлургической секции Российской Академии естественных наук. Отделения металлургии, Новокузнецк. 2020, -С. 180-186.

2. **Эсанов, Н.Р.** Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18 с церием / Н.Р. Эсанов, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов, Н. И. Ганиева // Вестник Сибирского государственного индустриального университета, 2019, № 2 (28), - С. 25-30.

3. **Эсанов, Н.Р.** Влияние празеодима на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18 / Н. Р. Эсанов, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов, Н.Ф. Иброхимов // Вестник Брянского государственного технического университета, 2019, № 8 (81), - С. 56-63.

4. **Эсанов, Н.Р.** Влияние иттрия на удельную теплоемкость и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18 / Н.Р. Эсанов, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов, Н. Ф. Иброхимов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. Курск. 2018. Том 8. -№2 (27) - С.75-84.

Статьи, опубликованные в материалах международных и республиканских конференций:

5. **Эсанов, Н.Р.** Анодное поведение алюминиевого – железового сплава АЖ 2.18 с самарием, в среде электролита NaCl / Ганиев И.Н., Хакимов А.Х., Умарова Т.М., Эсанов Н.Р. // Мат. X-ой научно-практ. конф. «Ломоносовские чтения» посв. 75-летию Победы в Великой Отеч.войне (1941-1945). (25-26 сентября), Ч.1., (естеств.науки). -2020, -С93-99.

6. **Эсанов, Н.Р.** Потенциодинамическое исследование алюминиевого сплава АЖ 2.18 с церием, празеодимом и неодимом, в среде электролита 0.3%-ного NaCl / Н.Р. Эсанов, А. Х. Хакимов, Т.М. Умарова, И. Н. Ганиев // Респуб. научно-практ. конф. «Роль народных промыслов в развитии и устойчивости национальной культуры», посвященная 2019-2021 году сельского развития, туризма и народных промыслов, Душанбе, 2019, -С. 247-253.

7. **Эсанов, Н.Р.** Теплофизические свойства алюминиевого сплава АЖ2.18 с празеодимом / Эсанов Н.Р. Ганиев И.Н., Хакимов А.Х., Иброхимов Н.Ф. // Мат. XXI Межд. научно-практ. конф. «Металлургия: технологии, инновации, качество» в 2-х ч. Ч. 1 / под ред. Е.В. Протопопова (СибГИУ, Новокузнецк, 23-24 октября), 2019. - С.240-245.

8. **Эсанов, Н.Р.** Анодное поведение алюминиевого сплава АЖ 2.18, модифицированного редкоземельными металлами, в среде 0.01н раствора HCl / Н.Р. Эсанов, А. Х. Хакимов, Т.М. Умарова, И. Н. Ганиев // Мат. Межд.конференции «Проблемы разработки месторождений полезных ископаемых». Министерство промышленности и новых технологий Республики Таджикистан, Горно-металлургический институт Таджикистана. Бустон. 2019. - С.55-56.

9. **Эсанов, Н.Р.** Анодное поведение алюминиевого – железового сплава АЖ 2.18 с редкоземельными металлами в среде NaCl / Н.Р. Эсанов, А. Х. Хакимов, Т.М. Умарова, И. Н. Ганиев // Мат. Межд.научно-практической конференции «Проблемы разработки месторождений полезных ископаемых». Министерство промышленности и новых технологий Республики Таджикистан, Горно-металлургический институт Таджикистана. Бустон – 2019. -С.57-58.

10. **Эсанов, Н.Р.** Потенциодинамическое исследование алюминиевого-железового сплава АЖ 2.18 с церием, празеодимом и неодимом, в среде электролита 0,3% NaCl / Н.Р. Эсанов, А. Х. Хакимов, Т.М. Умарова, И. Н. Ганиев // Мат. IV Межд.научной конференции «Вопросы физической и координационной химий», посвящ. памяти докторов химических наук, профессоров Якубова Х. М. и Юсуфова З.Н., Душанбе-2019, -С. 374-378.

11. **Эсанов, Н.Р.** Теплофизические свойства алюминиевого сплава АЖ2.18 с празеодимом / Н. Р. Эсанов, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов, Н.Ф. Иброхимов // Труды XXI Межд.научно-практической конференции. Часть 2. «Металлургия: технологии, инновации, качество», Новокузнецк. Metallurgy - 2019, -С. 240-245

12. **Эсанов, Н.Р.** Влияние празеодима и неодима на анодное поведение сплава АЖ2.18, в среде электролита NaCl / Н.Р. Эсанов, А. Х. Хакимов, Т.М. Умарова, И. Н. Ганиев // Наука и техника для устойчивого развития. Мат. Респ. научно-практической конференции. Душанбе, 2018. Часть 1. - С. 203-207.

13. **Эсанов, Н.Р.** Математические модели температурной зависимости теплоемкости сплава АЖ2.18 с иттрием / Н.Р. Эсанов, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов, Н.Ф. Иброхимов // Мат. Межд.конференции, посвященной 70 - летию академика Илолова М., Душанбе. 2018, - С. 193-196.

14. **Эсанов, Н.Р.** Определение температурной зависимости теплоемкости алюминиевого сплава АЖ2.18 в режиме “охлаждения” / Н.Р. Эсанов, И. Н. Ганиев, А. Х. Хакимов, Н.Ф. Иброхимов // Мат. Респ. научно-практической конференции «Современные проблемы естественных наук», Филиал МГУ им. М. В. Ломоносова в г. Душанбе 2017, -С.145-147.